

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Fujio SAKURAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: POLISHING PAD AND PRODUCTION METHOD THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan | 2003-110853 | April 15, 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 5 日
Date of Application:

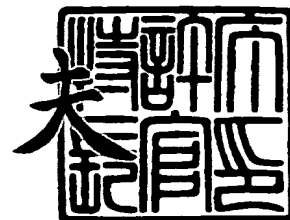
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 0 8 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 0 8 5 3]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 5 0 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2851-0407

【提出日】 平成15年 4月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B24B 37/00
H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 桜井 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 三原 巖

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 五十嵐 善則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 長谷川 亨

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100094190**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小島 清路**【電話番号】** 052-682-8361**【選任した代理人】****【識別番号】** 100111752**【弁理士】****【氏名又は名称】** 谷口 直也**【電話番号】** 052-682-8361**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 019471**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808090**【包括委任状番号】** 0103242**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨パッド及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性粒子 A を架橋剤 B に分散させて分散液 C を得る工程と、該分散液 C とポリイソシアネート（NCO 基を分子内に 2 個以上有する化合物）D 及び／又はイソシアネート末端ウレタンプレポリマー E とを混合し、混合液を得る工程と、該混合液を反応させて、樹脂マトリックス中に水溶性粒子 A が分散された研磨層を有する研磨パッドを得る工程と、を含むことを特徴とする研磨パッドの製造方法。

【請求項 2】 上記架橋剤 B はイソシアネート基と反応しうる活性水素を含有する官能基を分子内に 2 個以上有する請求項 1 記載の研磨パッドの製造方法。

【請求項 3】 上記架橋剤 B はポリオール（OH 基を分子内に 2 個以上有する化合物）及び／又はポリアミン（アミノ基もしくは活性水素を有する 2 級アミン構造を分子内に 2 個以上有する化合物）である請求項 1 又は 2 に記載の研磨パッドの製造方法。

【請求項 4】 上記架橋剤 B は、該架橋剤の合計 100 質量%のうち、数平均分子量 5,000 以下のものを 70 質量%以上含有する請求項 1 乃至 3 のいずれかの 1 項に記載の研磨パッドの製造方法。

【請求項 5】 上記架橋剤 B はポリオールであり、
上記混合液を得る工程において用いられるイソシアネート原料は、上記ポリイソシアネート D 及び上記イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E のうち少なくとも該イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E を含み、該イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E は、分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物とポリイソシアネートとを、水酸基／イソシアネート基の比（OH 基／NCO 基）が $1/1.8 \sim 1/2.4$ の範囲で反応させて得られたものであり、

上記架橋剤 B に含まれる水酸基と上記イソシアネート原料に含まれるイソシアネート基との比（OH 基／NCO 基）が、 $1/0.9 \sim 1/1.4$ である請求項 1 に記載の研磨パッドの製造方法。

【請求項 6】 上記ポリオールは、ジオール及び／又はトリオールである請

求項 5 に記載の研磨パッドの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかの 1 項に記載の製造方法で得られた、樹脂マトリックス中に水溶性粒子 A が分散された研磨層を有することを特徴とする研磨パッド。

【請求項 8】 上記水溶性粒子 A の体積が該研磨パッドの体積を 100% としたとき、0.5～70 体積%である請求項 7 記載の研磨パッド。

【請求項 9】 温度 30℃、引張り速度 500 mm/分における引張試験の抗張積が 50～20,000 kgf/cm である請求項 7 又は 8 に記載の研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨パッド及びその製造方法に関する。更に詳しくは、マトリックスと該マトリックス中に分散された水溶性粒子 A からなる研磨層を有する研磨パッド及びその製造方法に関する。このパッドは半導体ウェハ等の表面の研磨に好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】

高い平坦性を有する表面を形成できる研磨方法として CMP (Chemical Mechanical Polishing) が近年注目されている。CMP では研磨パッドと被研磨面とを摺動しながら、研磨パッド表面に砥粒が分散された水系分散体であるスラリーを上方から流下させて研磨が行われる。この CMP において生産性を大きく左右する因子として研磨速度が挙げられるが、この研磨速度は従来よりもスラリーの保持量を多くすることにより大幅に向上できるとされている。

【0003】

従来、CMP では微細な気泡を含有するポリウレタンフォームを研磨パッドとして用い、この樹脂の表面に開口する穴（以下、「ポア」という）にスラリーを保持させて研磨が行われている。

しかし、ポリウレタンフォームでは発泡を自在に制御することは難しく、発泡気泡の大きさ、発泡密度等をフォームの全域に渡って均一に制御することは極めて困難である。この結果、ポリウレタンフォームからなる研磨パッドの品質がばらつき、研磨速度及び加工状態がばらつく原因となっている。

【0004】

この発泡に対してよりポアの制御が容易な研磨パッドとして可溶物を種々の樹脂中に分散させたものが知られている（例えば特許文献1から4参照）。この内、上記特許文献1及び特許文献2においては可溶物を含有する研磨パッドの有効性が示唆されてはいる。しかし、研磨パッドとして実際に使用した場合の母材（マトリックス材）に関する検討は行われていない。

また、その構成材料が検討され、より安定した研磨と研磨速度の向上は認められるが、更なる安定した研磨やスラリーの保持性及び研磨速度の向上を必要としている（例えば特許文献3、4参照）。

また、被研磨体の平坦化レベルの更なる向上も必要である。

【0005】

【特許文献1】

特表平8-500622号公報

【特許文献2】

特開2000-33552号公報

【特許文献3】

特開2000-34416号公報

【特許文献4】

特開2001-334455号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、研磨中及びドレッシング後にも研磨の安定性やスラリーの保持性に優れ、研磨速度が高く、被研磨体の平坦化能力にも優れ、且つスクラッチの発生がない研磨パッド及びその研磨パッドの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下のとおりである。

(1) 水溶性粒子Aを架橋剤Bに分散させて分散液Cを得る工程と、該分散液CとポリイソシアネートD及び／又はイソシアネート末端ウレタンプレポリマーEとを混合し混合液を得る工程と、該混合液を反応させて、樹脂マトリックス中に水溶性粒子Aが分散された研磨層を有する研磨パッドを得る工程とを含むことを特徴とする研磨パッドの製造方法

(2) 上記架橋剤Bはイソシアネート基と反応しうる活性水素を含有する官能基を分子内に2個以上有する上記(1)記載の研磨パッドの製造方法。

(3) 上記架橋剤Bがポリオール(OH基を分子内に2個以上有する化合物)及び／又はポリアミン(アミノ基もしくは活性水素を有する2級アミン構造を分子内に2個以上有する化合物)である上記(1)又は(2)記載の研磨パッドの製造方法。

(4) 上記架橋剤Bは、該架橋剤の合計100質量%のうち、数平均分子量5,000以下の化合物を70質量%以上含有する上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の研磨パッドの製造方法。

(5) 上記架橋剤Bはポリオールであり、

上記混合液を得る工程において用いられるイソシアネート原料は、上記ポリイソシアネートD及び上記イソシアネート末端ウレタンプレポリマーEのうち少なくとも該イソシアネート末端ウレタンプレポリマーEを含み、該イソシアネート末端ウレタンプレポリマーEは、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物とポリイソシアネートとを、水酸基／イソシアネート基の比(OH基／NCO基)が1/1.8～1/2.4の範囲で反応させて得られたものであり、

上記架橋剤Bに含まれる水酸基と上記イソシアネート原料に含まれるイソシアネート基との比(OH基／NCO基)が、1/0.9～1/1.4である上記(1)に記載の研磨パッドの製造方法。

(6) 上記ポリオールは、ジオール及び／又はトリオールである上記(5)に記載の研磨パッドの製造方法。

(7) 上記(1)乃至(6)のいずれかの1項に記載の製造方法で得られた、樹脂マトリックス中に水溶性粒子Aが分散された研磨層を有することを特徴とする研磨パッド。

(8) 上記水溶性粒子Aの体積が該研磨パッドの体積を100%としたとき、0.5～70体積%である上記(7)記載の研磨パッド。

(9) 温度30℃、引張り速度500mm/分における引張試験の抗張積が50～20,000kgf/cmである上記(7)又は(8)に記載の研磨パッド。

。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

研磨パッドは、研磨時にスラリーを保持し、研磨屑を一時的に滞留させる等の機能を有するポアが研磨時まで形成されている必要がある。本発明の研磨パッドはポリウレタン（またはポリウレタン－ウレア）からなるマトリックスと該マトリックス中に分散された水溶性粒子Aからなる研磨層を有し、この水溶性粒子が研磨時にスラリー（媒体分と固形分とを含有する）の水系媒体分と接触し、溶解又は膨潤等して脱離し、ポアを形成できる。本発明の研磨パッドは、この機構により研磨に必要なスラリーを保持するパッド表層に、スラリー保持に好適な孔径の均一性に優れたポアを形成するとともに、パッド内部は水溶性粒子が存在している非多孔体構造であるため硬度及び圧縮強度等が大きく、被研磨体を平坦化する能力に優れる。また破断強度及び耐摩耗性に優れるマトリックスが得られるため、研磨中に研磨パッドが受ける被研磨体からの強い加圧及びダイヤモンドドレッサーによるドレッシング処理などの外力に対して、パッド表面の変形や摩耗を抑制でき、研磨の安定性やスラリーの保持性に優れ、研磨速度が高くできる。

【0009】

[1] 水溶性粒子A

本発明の水溶性粒子Aは、マトリックス中に分散されるものであり、研磨パッドの使用中にパッド表層において、ドレッシング処理の際の水との接触あるいは

研磨の際の水系分散体であるスラリーとの接触により非水溶性マトリックスから脱離する粒子である。この脱離は、水あるいはスラリー中に含有される水等との接触により溶解することで生じてよく、この水等を含有して膨潤し、ゲル状となることで生じるものであってもよい。更に、この溶解又は膨潤は水によるものばかりでなく、メタノール等のアルコール系溶剤を含有する水系混合媒体との接触によるものであってもよい。

【0010】

この水溶性粒子は、ポアを形成する効果以外にも、研磨パッド中においては、研磨パッドの押し込み硬さを高くし、押圧による被研磨体への押し込み量を小さくする効果を有する。例えば、水溶性粒子を含有することにより本発明の研磨パッドのショアD硬度は35以上（より好ましくは50～95、更に好ましくは60～90）にすることができる。ショアD硬度が35以上であると、被研磨体に負荷できる圧力を大きくでき、これに伴い研磨速度を向上させることができる。

更に加えて、高い研磨平坦性が得られる。従って、この水溶性粒子は、研磨パッドにおいて十分な押し込み硬さを確保できる中実体であることが好ましい。

【0011】

この水溶性粒子を構成する材料は特に限定されないが、例えば、有機系水溶性粒子及び無機系水溶性粒子を挙げることができる。有機系水溶性粒子としては、糖類（でんぷん、デキストリン及びシクロデキストリン等の多糖類、乳糖、マンニット等）、セルロース類（ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース等）、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びその塩、ポリエチレンオキサイド、水溶性の感光性樹脂、スルホン化ポリイソプレン、スルホン化ポリイソプレン共重合体等から形成されたものが挙げられる。更に、無機系水溶性粒子としては、酢酸カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、リン酸カリウム、硝酸マグネシウム等から形成されたものが挙げられる。これらの水溶性粒子は、上記各材料を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0012】

また、水溶性粒子の平均粒径は0.1～500 μm （より好ましくは0.5～

300 μm 、更に好ましくは1～100 μm) とすることが好ましい。即ち、ポアの大きさは0.1～500 μm (より好ましくは0.5～300 μm 、更に好ましくは1～100 μm) であることが好ましい。水溶性粒子の平均粒径が0.1 μm 未満であると、形成されるポアの大きさが使用する砥粒より小さくなるためスラリーを十分に保持できる研磨パッドが得難くなる傾向にある。一方、500 μm を超えると、形成されるポアの大きさが過大となり得られる研磨パッドの機械的強度及び研磨速度が低下する傾向にある。

【0013】

この水溶性粒子の含有量は、水溶性粒子Aとマトリックスからなる研磨層を100体積%とした場合に、水溶性粒子Aは0.5～70体積% (より好ましくは1～60体積%、更に好ましくは2～45体積%) であることが好ましい。水溶性粒子の含有量が0.5体積%未満であると、得られる研磨パッドにおいてポアが十分に形成されず研磨速度が低下する傾向にある。一方、70体積%を超えて水溶性粒子を含有する場合は、得られる研磨パッドにおいて研磨パッド内部に存在する水溶性粒子が膨潤又は溶解することを十分に防止でき難くなる傾向にあり、研磨パッドの硬度及び機械的強度を適正な値に保持し難くなる。

【0014】

また、水溶性粒子は、研磨パッド内において表層に露出した場合にのみ水溶し、研磨パッド内部では吸湿し、更には膨潤しないことが好ましい。このため、水溶性粒子は最外部の少なくとも一部に吸湿を抑制する外殻を備えることができる。この外殻は水溶性粒子に物理的に吸着していても、水溶性粒子と化学結合していても、更にはこの両方により水溶性粒子に接していてもよい。このような外殻を形成する材料としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ケイ素樹脂等を挙げることができる。尚、この外殻は水溶性粒子の一部のみに形成されていても十分に上記効果を得ることができる。

【0015】

[2] 架橋剤B

本発明の架橋剤Bはイソシアネート基と反応しうる活性水素を含有する官能基を分子内に2個以上有する化合物である。活性水素を含有する官能基としては水酸

基、アミノ基（または活性水素を有する2級アミン構造）、カルボキシル基などが挙げられる。イソシアネートとの反応性の高さから、水酸基、アミノ基が好ましい。更に水溶性粒子Aを良好に分散させるためには水酸基が好ましい。分子内に有する上記活性水素含有官能基の数は、2個以上であり、特に2～4個を有するものとすることができる。この内、2個又は3個が好ましい。更に、これらの内の1種又は2種以上（例えば2個と3個との組み合わせ等）を使用することができる。

【0016】

水酸基含有化合物としては、ポリオール化合物が挙げられる。このポリオール化合物としては、例えば1分子の末端に2個の水酸基を有する（2価の）化合物であるヒドロキシ末端のポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルカーボネート、ポリエステルカーボネートなどが挙げられる。本発明ではこれに加えて1分子に3個以上の水酸基を有する（3価以上の）ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルカーボネート、ポリエステルカーボネートも使用することができる。また1分子に2個以上の水酸基を有する（2価以上の）アルコール（ポリマーでない単純アルコール）も使用できる。

1分子の末端に2個の水酸基を有するポリオール化合物の例としては、例えば脂肪族ポリエーテルジオール、脂環式ポリエーテルジオールあるいは芳香族ポリエーテルジオールなどのポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ジオール類とポリイソシアネートとの反応によって合成される2価以上のポリオール及びその他のポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは、単独で又は二種以上を併用して用いることができる。

脂肪族ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール及び二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールなどが挙げられる。

【0017】

上記環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロロメチルオキシタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキシタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステルなどの環状エーテル類が挙げられる。

【0018】

二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールの具体例としては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシドなどの組み合わせより得られる二元共重合体；テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシド及びエチレンオキシドの組み合わせより得られる三元重合体などを挙げることができる。

【0019】

また、上記環状化合物と、エチレンイミンなどの環状イミン類； β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチドなどの環状ラクトン酸；あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。上記脂肪族ポリエーテルジオールは、例えばPTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学社製）、PPG400、PPG1000、エクセノール720、1020、2020（以上、旭オーリン社製）、PEG1000、ユニセーフDC1100、DC1800（以上、日本油脂社製）、PPTG2000、PPTG1000、PTG400、PTGL2000（以上、保土谷化学社製）、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000A、PBG2000B、EO/BO4000、EO/BO2000（以上、

第一工業製薬社製)などの市販品としても入手することができる。

【0020】

脂環式ポリエーテルジオールとしては、例えば水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、1,4-シクロヘキサンジオールのアルキレンオキシド付加ジオールなどが挙げられる。さらに、芳香族ポリエーテルジオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、ヒドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、ナフトヒドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、アントラヒロキノンのアルキレンオキシド付加ジオールなどが挙げられる。上記芳香族ポリエーテルジオールは、例えばユニオールDA400、DA700、DA1000、DA4000(以上、日本油脂社製)などの市販品としても入手することができる。

【0021】

ポリエステルジオールとしては、例えば多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール等が挙げられる。上記多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等が挙げられる。多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0022】

上記のポリエステルジオールのうち市販品としては、例えばクラポールP-2010、P-1010、L-2010、L-1010、A-2010、A-1010、F-2020、F-1010、PMIPA-2000、PKA-A、PNOA-2010、PNOA-1010(以上、クラレ社製)等が挙げられる。ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、1,6-ヘキサンジオールのポリカーボネートなどが挙げられ、市販品と

してはDN-980、981、982、983（以上、日本ポリウレタン社製）、PC-8000（PPG社製）、PC-THF-CD（BASF社製）などが挙げられる。

【0023】

ポリカプロラクトンジオールとしては、例えばε-カプロラクトンとジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールなどが挙げられる。ここで用いられるジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。これらのポリカプロラクトンジオールは、プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上、ダイセル化学工業社製）などの市販品として入手することができる。

【0024】

1分子に3個以上の水酸基を有するポリオール化合物の例としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、及びトリエタノールアミン等のトリオール又はペンタエリストールエチレンジアミン、トリレンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン等のテトラオールを出発化合物とした、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルカーボネート、ポリエステルカーボネート及び三官能のポリプロピレングリコール等が挙げられる。尚、三官能のポリプロピレングリコールとしては、ユニオールTG330（日本油脂製）などの市販品を入手することができる。

1分子に2個以上の水酸基を有する（2価以上の）上記単純アルコールの例としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及びトリメチロールプロパン等が挙げられる。

【0025】

アミノ基または活性水素を有する2級アミン構造を含有する化合物としては、ポ

リアミン化合物が挙げられる。このポリアミン化合物としては、例えば 3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、クロロアニリン変性ジクロロジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレングリコール-*p*-アミノベンゾエート、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミンなどの有機ジアミン化合物が挙げられる。また 1 分子中にアミノ基または活性水素を有する 2 級アミン構造を 3 個以上有する化合物も使用できる。

【0026】

カルボキシル基含有化合物としては、脂肪族、芳香族、脂環族、複素環などのジカルボン酸、トリカルボン酸やテトラカルボン酸などが挙げられる。

例えば、脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸等が挙げられる。

また、芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸、脂環族ジカルボン酸としては、シクロヘキシルジカルボン酸、複素環ジカルボン酸としてはナフタリンジカルボン酸が挙げられ、また、脂肪族トリカルボン酸としてはクエン酸及びアコニチン酸等が挙げられる。

【0027】

本発明の架橋剤 B としては、上記各種活性水素基含有化合物を単独あるいは 2 種以上を併用して用いることができる。2 個及び／又は 3 個の活性水素基含有化合物を使用することが好ましい。

特に、2 個及び 3 個の活性水素含有化合物として、前記ジオール及びトリオールが好ましく用いられる。ジオールとトリオールとを併用する場合、両者合計を 100 質量%とする場合、好ましくはジオールの配合割合は 5～90 質量%、更に好ましくは 20～70 質量%である。この範囲内にあると、パッドを形成するウレタン等のマトリックスに伸びと破断強度の良好なバランスを付与することができる。

【0028】

架橋剤 B の分子量としては、架橋剤 B の合計 100 質量%のうち、好ましくは数平均分子量が 5,000 以下のものを 70 質量%以上、より好ましくは数平均

分子量が2,000以下のものを50質量%以上、更に好ましくは数平均分子量が1,000以下のものを30質量%以上含有する。

特に好ましくは数平均分子量が1,000以下のものを100質量%含有する。

架橋剤Bの低分子量成分を増やすことにより、最終的に得られるポリウレタン中に、イソシアネートとの結合により生成する極性結合が増加し、分子間水素結合が増加する。これにより分子間の凝集力が高くなり、外力による変形や破壊に十分に耐えうる強靱なマトリックスとすることができる。

【0029】

[3] 分散液C

本発明における分散液Cは上記水溶性粒子Aを上記架橋剤Bに分散させたものである。分散方法は特に限定されないが、例えば、架橋剤Bを容器中で攪拌しながら、水溶性粒子Aを徐々に添加して分散させることが、良好な分散体を得る上で好ましい。特に好ましくは、2軸攪拌タイプでせん断力が得られる混合機による分散方法である。必要に応じて分散中あるいは分散後に減圧等による脱泡処理を施してもよい。

また必要に応じて分散助剤を併用することができる。分散助剤としては、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキサゾリン基及びアミノ基等により変性された重合体、ブロック共重合体、並びにランダム共重合体、更に種々のノニオン系界面活性剤、カップリング剤等が挙げられる。

【0030】

[4] ポリイソシアネートD

本発明のポリイソシアネートDとしては、分子中に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物が使用される。ポリイソシアネート化合物には、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート [ビス(4-イソシアネート-3-メチルフ

エニル)メタン]、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族系イソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族系イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族系イソシアネート、ポリイソシアネートの変性体などが例示される。ポリイソシアネートの変性体には、例えば、多価アルコールに対してポリイソシアネートが付加したアダクト体、二量体、イソシアヌレート環を有する三量体、アロハネート変性体、ウレア変性ポリイソシアネート、ビュレット変性ポリイソシアネート等が挙げられる。これらのうちで、芳香族系イソシアネート、特に芳香族系ジイソシアネートが好ましく用いられる。上記イソシアネートは1種又は2種以上を用いることができる。

【0031】

[5] イソシアネート末端ウレタンプレポリマーE

本発明のイソシアネート末端ウレタンプレポリマーEは分子内に2個以上の水酸基を有する化合物とポリイソシアネートとを、水酸基/イソシアネート基の比が好ましくは $1/1.8 \sim 1/2.4$ となるように調整して反応させる。更に好ましくは $1/1.9 \sim 1/2.2$ である。イソシアネート基の比が1.8未満であると未反応の水酸基(片末端イソシアネート化合物)が過剰となり、得られるポリウレタンマトリックスの低分子量化あるいは未反応OH基の残留などを招き、結果としてポリウレタンマトリックスの破断強度や耐摩耗性の低下および耐水性低下による研磨性能の経時変化などを引き起こす。また、イソシアネート基の比が2.4を超える場合は、得られるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの貯蔵安定性が劣る傾向があり、好ましくない。

イソシアネート末端ウレタンプレポリマーの合成に際しては、温度を $50 \sim 90^{\circ}\text{C}$ に加熱するか、必要に応じて反応触媒として三級アミンや有機錫などの金属系触媒を併用することができる。分子内に2個以上の水酸基を有する化合物とし

ては、例えば、前記架橋剤Bで挙げた水酸基含有化合物を用いることができる。ポリイソシアネートとしては、例えば、前記ポリイソシアネートDで挙げたものを用いることができる。

上記イソシアネート末端ウレタンプレポリマーEは、1種又は2種以上を用いることができる。

【0032】

[6] 分散液CとポリイソシアネートD及び／又はイソシアネート末端ウレタンプレポリマーEとを混合した混合液及びその反応

本発明の上記混合液の反応方法としては(1) イソシアネート原料としてイソシアネート末端プレポリマーを使用せずポリイソシアネートのみを用いるワンショット法、(2) イソシアネート原料としてイソシアネート末端プレポリマーのみを用いるプレポリマー法、(3) イソシアネート原料としてポリイソシアネートとイソシアネート末端プレポリマーを併用する併用法のいずれの方法でも行うことができる。いずれの場合においても水溶性粒子を予め架橋剤に分散させ、これをイソシアネート原料と混合した後にマトリックスを形成する硬化反応を行わせることにより、水溶性粒子によるマトリックス硬化反応の阻害を抑制し、得られるマトリックスに水溶性粒子を均一に分散させることができるので好ましい。

また上記した反応方法のうち、得られるポリウレタンの分子構造を精密に制御する上で、プレポリマー法と併用法が特に好ましい。

【0033】

本発明における活性水素含有官能基を有する架橋剤B、ポリイソシアネートD及びイソシアネート末端プレポリマーEの使用量は、活性水素含有基／イソシアネート基の比が $1/0.9 \sim 1/1.4$ の範囲で使用する事が好ましい。更に好ましくは $1/0.95 \sim 1/1.3$ の範囲での使用である。活性水素含有基に対するイソシアネートの比が0.9を下回ると未反応の活性水素含有基が多く残留して、得られるポリウレタンの耐水性や耐アルカリ性、耐酸性などが劣る。同イソシアネートの比が1.4を超えると重合反応終了時に未反応のイソシアネート基が多く残留し、これが湿気により経時的に架橋反応を起こし、得られるマトリックスが脆くなるといった問題がある。

【0034】

本発明でのマトリックスの重合反応においては、混合した原料を加熱することにより、熱エネルギーでの反応促進も可能であるが、必要に応じて反応促進を目的として反応促進剤を併用することもできる。反応促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミンなどの3級アミン類やジブチルチンアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンマレエート、ジブチルチンジ-2-エチルーヘキソエート、ジラウリルチンジアセテート、ジオクチルチンジアセテートなどの錫系化合物、ジアザービスクロアルケン類及びその有機酸との塩が挙げられる。

半導体ウエハ用の研磨パッドなどに用いる場合は、研磨層に残留する金属を抑制するためには、3級アミン類、ジアザービスクロアルケン類およびその塩の使用が好ましい。

【0035】

〔7〕その他併用可能な添加剤

上記で挙げてきた成分以外に、更にマトリックス及び／又は水溶性粒子中に、従来からスラリーに含有されている砥粒、酸化剤、界面活性剤等の1種又は2種以上を含有することができる。これにより研磨時に水のみを供給して研磨を行うことも可能となる。

上記砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア及びチタニア等からなる粒子を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらの酸化剤のうちでは、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物の他、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が特に好ましい。これらは1種又は2種以上を

用いることができる。

【0036】

上記界面活性剤としては、カチオン系、アニオン系及びノニオン系が挙げられる。このうちカチオン系界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。また、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0037】

また、マトリックスには、上記従来からスラリーに含有されている各種材料以外に、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤等の各種の添加剤を含有することができる。このうち充填剤としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー等の剛性を向上させる材料、及びシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、二酸化マンガン、三酸化二マンガ及び炭酸バリウム等の研磨効果を備える材料等を用いてもよい。

上記に述べた併用可能な添加剤を本発明の研磨パッドの研磨層に入れるには、マトリックス形成前の原料に事前に添加しておく必要がある。

【0038】

[8] 研磨パッド

本発明の研磨パッドは、前述した分散液CとポリイソシアネートD及び／又はイソシアネート末端ウレタンプレポリマーEとを混合した混合液の反応によって得られたマトリックス中に水溶性粒子Aが分散された研磨層を有する。

また、この研磨パッドの物理的特性としては、JIS K 6251「加硫ゴムの引張試験方法」に準じて、試験片形状ダンベル状3号形、引張速度500 mm/分、試験温度30℃での引張試験において試験片を破断させた場合の抗張積が50～20,000 kgf/cmであることが好ましい。より好ましくは10

0～18, 000 kgf/cmであり、更に好ましくは500～15, 000 kgf/cmである。

抗張積が50 kgf/cmを下回ると研磨層が破壊されやすく、耐摩耗性に劣り、研磨パッドの可使時間が短くなる。また20, 000 kgf/cmを超えると、余りにも破壊されにくいため、研磨パッド使用時のダイヤモンドドレッサーによる表面粗化が起こりにくくなり、研磨パッド表面へのスラリー保持が不十分となり、研磨速度が遅くなるといった問題が生じる。

【0039】

この研磨層は、研磨パッドの少なくとも研磨面の一部を構成していればよく、通常、研磨面の少なくとも50%以上（より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上）であることが好ましく、更には、研磨面全面であってもよい。

この研磨層以外の部分としては、例えば、光学式終点検出装置を用いて終点を検出するための窓部を挙げることができる。窓部としては、例えば、厚さ2 mmにおいて、波長100～3000 nmの間のいずれかの波長の光の透過率が0.1%以上（好ましくは2%以上）であるか、又は、波長100～3000 nmの間のいずれかの波長域における積算透過率が0.1%以上（好ましくは2%以上）であるものを用いることができる。

【0040】

更に、研磨パッドは、単層体でもよく、他の層を備える複層体でもよい。複層体である場合には、研磨層は複層体中の研磨面を構成する部分として複層体中に備えられる。この研磨層以外の層としては、例えば、研磨層の裏面側（研磨に供される面の反対面側）に配される支持層や、この支持層と研磨層とを積層するための接合層等を挙げることができる。

上記支持層は、研磨層を裏面側で支える層である。この支持層の特性は特に限定されないが、研磨層に比べてより軟質であることが好ましい。より軟質な支持層を備えることにより、研磨層の厚さが薄い（例えば、0.5 mm以下）場合であっても、研磨時に研磨層が浮き上がることや、研磨層の表面が湾曲すること等を防止でき、安定して研磨を行うことができる。この支持層の硬度は、研磨層の硬度の90%以下（更には80%以下、特に70%以下、通常10%以上）であ

ることが好ましい。更には、ショアD硬度において70以下（より好ましくは60以下、更に好ましくは50以下、通常1以上）であることが好ましい。

【0041】

また、支持層は、発泡体であっても、非発泡体であってもよい。更に、その平面形状は特に限定されず、研磨層と同じであっても異なってもよい。この支持層の平面形状としては、例えば、円形、多角形（四角形等）などとすることができる。また、その厚さも特に限定されないが、例えば、0.1～5mm（更に好ましくは0.5～2mm）とすることができる。但し、例えば、研磨層が光学式終点検出装置を用いて終点を検出するための窓部を備える場合には、この窓部を透過する光を遮らないように、研磨層と同様な窓部又は同じ窓部を備えることや、窓部を備えず光が通過するように切り欠かれた形状とすることもできる。

【0042】

支持層を構成する材料も特に限定されないが、所定の形状及び性状への成形が容易であり、適度な弾性等を付与できることなどから有機材料を用いることが好ましい。有機材料としては、各種重合体を適用することができる。但し、支持層を構成する有機材料は架橋重合体であっても、未架橋重合体であっても、非架橋重合体であってもよい。

また、支持層は1層のみを備えていてもよく、2層以上を備えていてもよい。更に、この支持層と研磨層とは直接接して熱融着等の方法により積層されていてもよく、上記接合層を介して積層されていてもよい。接合層としては、接着剤が硬化した層や、接着テープ等の粘着材からなる層等を挙げることができる。

【0043】

本発明の研磨パッドの形状は特に限定されないが、例えば、円盤状、ベルト状、ローラー状等とすることができ、研磨装置に応じて適宜選択することが好ましい。また、使用前における研磨パッドの大きさも特に限定されないが、円盤状の研磨パッドでは、例えば、直径0.5～500cm（更に1.0～250cm、特に20～200cm）、厚さ0.1mmを超え且つ100mm以下（特に1～10mm）とすることができる。

【0044】

この研磨パッドをどのような研磨工程に用いるかは特に限定されないが、例えば、半導体ウエハの研磨におけるSTI工程、Al及びCu等のメタル配線を形成するダマシン工程や、Al、Cu及びW等を用いたビアプラグを形成する際のダマシン工程、これらメタル配線とビアプラグとを同時に形成するデュアルダマシン工程、層間絶縁膜（酸化膜、Low-k及びBPSG等）を研磨する工程、窒化膜（Ta₂N₃及びTiN等）を研磨する工程、ポリシリコンやベアシリコン等を研磨する工程等に適宜用いることができる。

【0045】

研磨パッドの研磨面側には開口した溝を形成することができる。この溝は研磨時に供給されるスラリーを保持し、このスラリーを研磨面により均一に分配する機能を有する。また、研磨により生じた摩耗屑や使用済みスラリー等の廃棄物を一時的に滞留させ、この廃棄物を外部へ排出するための排出経路となる機能を有する。この溝の概形は特に限定されないが、例えば、環状、格子状及び／又は螺旋状等とすることができる。

【0046】

環状の溝の平面形状は特に限定されないが、例えば、円形、多角形（三角形、四角形、五角形等）、楕円形などとすることができる。また、研磨パッド上に形成されている溝の数は2本以上であれば特に限定されない。更に、これらの溝の配置も特に限定されないが、例えば、各溝が同心状（同心円状等）に配置されたもの、各溝が偏心して配置されたもの、一つの環状の溝で囲まれた研磨面の内側に複数の他の環状の溝が配置されたもの等とすることができる。これらの中でも、各溝が同心状に配置されたものが好ましく、更には、同心円状（複数の円形の溝が同心状に配置された状態）に配置されている研磨パッドがより好ましい。同心状に配置されている研磨パッドは他のものに比べて上記機能に優れる。また、同心円状であることにより、更にこれらの機能に優れ、また、溝の作製もより容易である。

一方、溝の幅方向における断面形状も特に限定されないが、例えば、平坦な側面と底面とにより形成された形状（開口側と底部側の各々の幅方向の寸法は同じでもよく、開口側が底部側より寸法が大きくてもよく、底部側が開口側より寸法

が大きくてもよい)、U字形状、V字形状等とすることができる。

【0047】

格子状の溝は、1つの連続した溝により形成されていてもよく、2つ以上の不連続な溝により形成されていてもよい。また、格子を構成する一つのパターンの平面形状は特に限定されず様々な多角形とすることができる。この多角形としては、例えば、正方形、長方形、台形、菱形等の四角形、三角形、五角形、六角形等とすることができる。

一方、溝の幅方向における断面形状も特に限定されないが、例えば、平坦な側面と底面とにより形成された形状(開口側と底部側の各々の幅方向の寸法は同じでもよく、開口側が底部側より寸法が大きくてもよく、底部側が開口側より寸法が大きくてもよい)、U字形状、V字形状等とすることができる。

【0048】

螺旋状の溝は1本の連続した溝により形成されたものでもよいし、互いにその螺旋の方向が異なる2本の螺旋状の溝からなるものであってもよい。更に、螺旋の方向が同じ2本の螺旋状の溝からなるものでもよいし、3本以上の互いに螺旋の方向が同じ又は異なる螺旋状の溝からなるものであってもよい。

一方、溝の幅方向における断面形状も特に限定されないが、例えば、平坦な側面と底面とにより形成された形状(開口側と底部側の各々の幅方向の寸法は同じでもよく、開口側が底部側より寸法が大きくてもよく、底部側が開口側より寸法が大きくてもよい)、U字形状、V字形状等とすることができる。

【0049】

この溝の大きさは特に限定されないが、例えば、溝の幅は0.1mm以上(より好ましくは0.1~5mm、更に好ましくは0.2~3mm)であることが好ましい。通常、幅又は最小寸法が0.1mm未満である溝を形成するのは困難である。また、溝の深さは0.1mm以上(より好ましくは0.1~2.5mm、

更に好ましくは0.2~2.0mm)であることが好ましい。溝の深さが0.1mm未満では研磨パッドの寿命が過度に短くなるため好ましくない。更に、溝の間隔(螺旋状の溝等では径方向の隣り合う部分の間の最小距離が0.05mm以上(より好ましくは0.05~100mm、更に好ましくは0.1~10mm

）であることが好ましい。この最小距離が0.05mm未満である溝等を形成するのは困難である。また、溝の幅等と隣り合う溝等の間の距離との和であるピッチは0.15mm以上（より好ましくは0.15～105mm、更に好ましくは0.3～13mm、特に好ましくは0.5～2.2mm）であることが好ましい。

【0050】

上記各好ましい範囲は各々の組合せとすることができる。即ち、例えば、幅等が0.1mm以上、深さが0.1mm以上且つ最小距離が0.05mm以上であることが好ましく、幅が0.1～5mm、深さが0.1～2.5mm且つ最小距離が0.05～100mmであることがより好ましく、幅が0.2～3mm、深さが0.2～2.0mm且つ最小距離が0.1～10mmであることが更に好ましい。

【0051】

更に、溝の内面の表面粗さは $20\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、通常 $0.05\mu\text{m}$ 以上）であることが好ましい。この表面粗さが $20\mu\text{m}$ 以下であることにより研磨時のスクラッチを効果的に防止できる。尚、この表面粗さは、本発明の研磨パッドの少なくとも使用前における値である。

溝の内面の表面粗さが $20\mu\text{m}$ 以下ということは、大きな凹凸がない状態である。大きな凹凸がある場合、特に大きな凸部（例えば、溝の形成時に生じる削り残し等からなる）は、研磨中に脱離し、これがスクラッチ発生の原因となる。更に、この脱離した凸部が研磨中の圧力や摩擦熱等により圧縮される等して形成される異物や、脱離した凸部と研磨屑、スラリー中の固形分等とが作用等して形成される異物等によってもスクラッチを生じる場合がある。また、ドレッシング時にもこれらの凸部は脱離して同様な不具合を招く場合がある。

更に、表面粗さが $20\mu\text{m}$ 以下であると、スクラッチを防止できることに加えて、溝としての機能、特に、スラリーを研磨面に分配する機能及び廃棄物を外部へ排出する機能がより効率よく発揮される。

【0052】

その他、本発明の研磨パッドは溝以外にも、研磨面側に開口する凹部を備えることができる。凹部の平面形状は特に限定されないが、例えば、円形、多角形（三角形、四角形、五角形等）、楕円形などとすることができる。また、凹部の断面形状も特に限定されないが、例えば、平坦な側面と底面とにより形成された形状（開口側と底部側の各々の横断面方向の寸法は同じでもよく、開口側が底部側より寸法が大きくてもよく、底部側が開口側より寸法が大きくてもよい）、U字形状、V字形状等とすることができる。

更に、凹部の内面の表面粗さも、溝の内面の表面粗さと同様に $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上）であることが好ましい。

【0053】

この様な溝は、例えば、刃を備えた切削溝加工機での切削により研磨パッド表面に溝形状を付与することができる。刃を構成する材料は特に限定されないが、例えば、炭素鋼、合金鋼、高速度鋼、超硬合金、サーメット、ステライト、超高压焼結体及びその他のセラミックス等を用いることができる。刃は一本刃でも複数の刃を備えた多刃ユニットでもよい。

またこの様な溝形状の雌型を重合に用いる容器（例えば金型）にあらかじめ形成しておいて、その中に原料混合物を注入した後に硬化反応させることにより、切削加工をせずに表面に溝形状が付与された研磨層を形成することも可能である。

【0054】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

尚、実施例及び比較例に研磨パッドの構成及び評価を表1に示す。

また、表中の組成成分の配合割合を示す数字の単位は質量部である。

【0055】

【表 1】

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <水溶性粒子 A> | | | | | |
| β-サイクロデキストリン (平均粒径 20 μm) | 14.5 | 14.5 | 70.0 | 4.0 | — |
| <架橋剤 B> | | | | | |
| B1 3官能ポリプロピレングリコール (平均分子量 330) | 21.6 | 13.2 | 21.6 | 21.6 | 21.6 |
| B2 2官能ポリテトラメチレングリコール (平均分子量 650) | 6.9 | 17.4 | 6.9 | 6.9 | 6.9 |
| (B1 + B2 = 100とした場合のB2の配合割合 %) | (24.2) | (56.9) | (24.2) | (24.2) | (24.2) |
| <ポリイソシアネート D> | | | | | |
| 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 21.6 | — | 21.6 | 21.6 | 21.6 |
| <末端イソシアネートプレポリマー E> | | | | | |
| 2官能ポリテトラメチレングリコール (平均分子量 650) | 28.2 | — | 28.2 | 28.2 | 28.2 |
| 2官能ポリテトラメチレングリコール (平均分子量 250) | — | 23.1 | — | — | — |
| 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 21.7 | 46.3 | 21.7 | 21.7 | 21.7 |
| (B + D + E) | (100) | (100) | (100) | (100) | (100) |
| <反応促進剤> | | | | | |
| 2-メチルトリエチレンジアミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 水溶性粒子体積分率 (%) | 10 | 10 | 35 | 3 | 0 |
| 抗張強 (kgf/cm) | 2817 | 10320 | 1120 | 3530 | 3860 |
| ショアD硬度 | 75 | 83 | 81 | 71 | 69 |
| 研磨速度 (nm/分) | 200 | 180 | 300 | 160 | 40 |
| スクラッチ発生 | 認められず | 認められず | 認められず | 認められず | 多量発生 |
| 平坦化性 (nm) | 50 | 30 | 80 | 40 | 130 |

【0056】

実施例 1

分子の両末端に 2 個の水酸基を有する数平均分子量 650 のポリテトラメチレングリコール（三菱化学社製、品名「PTMG 650」）28.2 質量部と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（住化バイエルウレタン社製、品名「スミジュール 44S」）21.7 質量部を反応容器に仕込み、攪拌しながら 90℃で 3 時間保温して反応させ、その後冷却して、両末端イソシアネートプレポリマーを得た。

架橋剤として 3 個の水酸基を有する数平均分子量 330 のポリプロピレングリコール（日本油脂社製、品名「ユニオール TG 330」、グリセリンとプロピレンオキシドの付加反応生成物）21.6 質量部とポリテトラメチレングリコール「PTMG 650」6.9 質量部を用い、これに水溶性粒子である β -サイクロデキストリン（横浜国際バイオ研究所社製、品名「デキシパール β -100」、平均粒径 20 μ m）14.5 質量部を攪拌して分散させ、更に反応促進剤として 2-メチルトリエチレンジアミン（三共エアプロダクツ社製、品名「Me-DABCO」）0.1 質量部を攪拌して溶解させた。この混合物を上記両末端イソシアネートプレポリマーの反応容器に添加した。

更に 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート「スミジュール 44S」21.6 質量部を上記両末端イソシアネートプレポリマーの反応容器に添加して、室温にて 2 分間 200 回転で攪拌し、更に減圧脱泡して原料混合物を得た。

この原料混合物を直径 60 cm、厚さ 3 mm の金型に注入し、80℃で 20 分間保持してポリウレタンの重合を行い、更に 110℃で 5 時間ポストキュアを行い、直径 60 cm、厚さ 3 mm の研磨パッドを得た。尚、研磨パッド全体に対する水溶性粒子の体積分率（ポリウレタンマトリックスと水溶性粒子との合計体積に対する水溶性粒子の体積分率）は約 10%であった。

得られた研磨パッドの JIS K 6251「加硫ゴムの引張試験方法」に準じた、試験片形状ダンベル状 3 号形、引張速度 500 mm/分、試験温度 30℃での引張試験において試験片を破断させた場合の抗張積は 2,817 kgf/cm であった。またショア D 硬度は 75 であった。

【0057】

更に、この研磨パッドの研磨性能を以下のようにして評価した。

(1) 研磨速度及びスクラッチの有無

S i O₂ ベタ膜半導体ウエハ（アドバンテック社製、膜厚 1000 nm サーマルオキシドウエハ）を下記の条件により 2 分間研磨し、研磨速度及びスクラッチの有無を評価した。研磨速度は光学式膜厚計により研磨前後の膜厚を測定し、これらの膜厚から算出した。また、スクラッチは研磨後の S i O₂ 膜ウエハの研磨面を電子顕微鏡により観察して確認した。なお研磨評価前のパッド表面粗化は # 100 ダイヤモンドドレッサーを用いて、スラリーの代わりに 1500 ml / 分の流水を用いる以外は研磨と同一の条件にて 20 分間の処理を行った。

スラリー; CMS 1101 (JSR 社製) の 3 倍希釈液

化学機械研磨装置; EPO 112 (荏原製作所社製)

スラリー供給量; 200 ml / 分

研磨荷重; 400 g / cm²

定盤回転数; 30 rpm

ヘッド回転数; 31 rpm

その結果、研磨速度は 200 nm / 分であり、スクラッチはほとんど認められなかった。

【0058】

(2) 平坦化性の評価

パターン初期段差約 800 nm を有する表面 S i O₂ 膜パターン化半導体ウエハ (SKW アソシエイツ社製、商品名「SKW-7」) を上記研磨条件にてパターンの凸部を初期段差分 (約 800 nm) 研磨した際のパターン凹部の S i O₂ 膜の研磨量を平坦化性とした。この数値が少ないほどパターンウエハの平坦化能力に優れる。S i O₂ 膜の膜厚は光学式膜厚計により研磨前後の膜厚を測定し、算出した。その結果、平坦化性は 50 nm と良好であった。

【0059】

実施例 2

分子の両末端に 2 個の水酸基を有する重量平均分子量 250 のポリテトラメチレングリコール (BASF ジャパン社製、品名「PTHF 250」) 23.1 質

量部と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート「スミジュール 44S」46.3 質量部を反応容器に仕込み、攪拌しながら 90℃で 3 時間保温して反応させ、その後冷却して、両末端イソシアネートプレポリマーを得た。

架橋剤として 3 個の水酸基を有する数平均分子量 330 のポリプロピレングリコール（日本油脂社製、品名「ユニオール TG 330」）13.2 質量部とポリテトラメチレングリコール「PTMG 650」17.4 質量部を用い、これに水溶性粒子である β -サイクロデキストリン「デキシパール β -100」14.5 質量部を攪拌して分散させ、更に硬化触媒として 2-メチルトリエチレンジアミン「Me-DABCO」0.1 質量部を攪拌して溶解させた。この混合物を上記両末端イソシアネートプレポリマーの反応容器に添加して、室温にて 2 分間 200 回転で攪拌し、更に減圧脱泡して原料混合物を得た。

この原料混合物を直径 60 cm、厚さ 3 mm の金型に注入し、80℃で 20 分間保持してポリウレタンの重合を行い、更に 110℃で 5 時間ポストキュアを行い、直径 60 cm、厚さ 3 mm の研磨パッドを得た。尚、研磨パッド全体に対する水溶性粒子の体積分率（ポリウレタンマトリックスと水溶性粒子との合計体積に対する水溶性粒子の体積分率）は約 10%であった。

得られた研磨パッドの引張試験の抗張積は 10, 320 kgf/cm、ショア D 硬度は 83 であった。

更に、実施例 1 と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及び平坦化性を評価した。その結果、研磨速度は 180 nm/分であり、スクラッチはほとんど認められず、平坦化性は 30 nm であり、被研磨面の平坦性は非常に優れていた。

【0060】

実施例 3

水溶性粒子である β -サイクロデキストリン「デキシパール β -100」を 70 質量部に変更し、これ以外は実施例 1 と同様にしてポリウレタンの原料混合物を得た。また実施例 1 と同様にポリウレタンの重合及びポストキュアを行い、直径 60 cm、厚さ 3 mm の研磨パッドを得た。尚、研磨パッド全体に対する水溶性粒子の体積分率（ポリウレタンマトリックスと水溶性粒子との合計体積に対する水溶性粒子の体積分率）は約 35%であった。

得られた研磨パッドの引張試験の抗張積は1, 120 kgf/cm、ショアD硬度は81であった。

更に、実施例1と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及び平坦化性を評価した。その結果、研磨速度は300 nm/分であり、スクラッチはほとんど認められず、平坦化性は80 nmと良好であった。

【0061】

実施例4

水溶性粒子である β -サイクロデキストリン「デキシパール β -100」を4質量部に変更し、これ以外は実施例1と同様にしてポリウレタンの原料混合物を得た。また実施例1と同様にポリウレタンの重合及びポストキュアを行い、直径60 cm、厚さ3 mmの研磨パッドを得た。尚、研磨パッド全体に対する水溶性粒子の体積分率（ポリウレタンマトリックスと水溶性粒子との合計体積に対する水溶性粒子の体積分率）は約3%であった。

得られた研磨パッドの引張試験の抗張積は3, 530 kgf/cm、ショアD硬度は71であった。

更に、実施例1と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及び平坦化性を評価した。その結果、研磨速度は160 nm/分であり、スクラッチはほとんど認められず、平坦化性は40 nmと良好であった。

【0062】

比較例1

水溶性粒子である β -サイクロデキストリンを使用せず、これ以外は実施例1と同様にしてポリウレタンの原料混合物を得た。また実施例1と同様にポリウレタンの重合及びポストキュアを行い、直径60 cm、厚さ3 mmの水溶性粒子を含まない研磨パッドを得た。

得られた研磨パッドの引張試験の抗張積は3, 860 kgf/cm、ショアD硬度は69であった。

更に、実施例1と同様にして抗張積、ショア硬度、研磨速度、スクラッチの有無及び平坦化性を評価した。その結果、研磨速度は40 nm/分と劣り、多量のスクラッチの発生が観察された。平坦化性も130 nmと劣るものであった。

【0063】

実施例の効果

比較例 1（水溶性粒子を含有しないもの）は、研磨速度が 40 nm/分と小さい。また、スクラッチの発生が多く、更に平坦化性も 130 nm と劣る。これに対して、本発明の実施例 1～4 では、いずれの物性も良好な結果が得られ、バランスが良くしかも優れた研磨パッドが得られた。従って、これらの研磨パッドは半導体ウェハ等の表面の研磨に好適に利用できる。

【0064】

【発明の効果】

本発明の研磨パッドの製造方法によれば、マトリックスの硬化反応を阻害することなく、水溶性粒子が均一に分散され、強靱なマトリックスからなる研磨パッドが容易に得られる。

架橋剤はイソシアネート基と反応しうる活性水素を含有する官能基を分子内に 2 個以上有する場合は、イソシアネートとの反応性が良く優れた研磨パッドの製造が容易になる。

上記架橋剤がポリオール又はポリアミンである場合は、イソシアネートとの反応性がよく、ポリウレタンまたはポリウレタンーウレアからなる優れた研磨パッドの製造が容易になる。

また、上記架橋剤が、数平均分子量 5,000 以下の化合物を 70 質量%以上含有する場合は、研磨パッド中に、イソシアネートとの結合により生成する極性結合が増加し、分子間水素結合が増加し、分子間の凝集力が高くなり、外力による変形や破壊に十分に耐えうる強靱なマトリックスとすることができる。

更に、上記架橋剤 B がポリオールであり、上記混合液を得る工程において用いられるイソシアネート原料が、上記ポリイソシアネート D 及び上記イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E のうち少なくとも該イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E を含み、該イソシアネート末端ウレタンプレポリマー E が、分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物とポリイソシアネートとを、水酸基/イソシアネート基の比 (OH 基/NC O 基) が 1/1.8～1/2.4 の範囲で反応させて得られたものであり、上記架橋剤 B に含まれる水酸基と上記イソシアネー

ト原料に含まれるイソシアネート基との比（OH基／NCO基）が、 $1/0.9$ ～ $1/1.4$ である場合は、得られるマトリックスの機械的強度（抗張積など）に優れ、研磨時の耐摩耗性および表面形状の耐変形性が良好な研磨パッドが得られる。

上記方法により得られた研磨パッドは、水溶性粒子を備えるので、研磨に使用する際の表面粗化（ドレッシング）処理により、水溶性粒子を発生源とした均一な細孔をパッド表面に形成することができる。また、本発明のマトリックスは耐摩耗性に非常に優れるために研磨中の摩耗による表面変形や細孔の潰れを抑制でき、且つ細孔は研磨中での研磨パッドの摩耗の進行に伴って常に表面に新たに形成され続け、研磨時のスラリー保持を良好に維持して、研磨レート低下などの研磨性能の変動を抑制できる。この安定に存在する表面細孔はスクラッチの原因となる異物を補足する効果もあり、スクラッチの劇的な低減にも有効である。また研磨パッド内部に存在する水溶性粒子は空孔ではなく硬質なか実体であるためパッド全体の硬度を高める作用を有し、パターンウエハ研磨時の平坦化能力を高めることができる。

また、上記研磨パッド中の水溶性粒子Aの体積容積が該研磨パットの体積％を100としたとき、0.5～70体積％である場合は、研磨パッドの硬度及び機械的強度に優れ且つ研磨に必要なスラリーの保持が容易となり、研磨速度、平坦化に優れる。

更に、上記研磨パッドが温度30℃、引張り速度500mm/分における引張試験の抗張積が50～20,000kgf/cmである場合は、破断強度及び伸び率が適切であるため、外力に対して、パッド表面の変形を抑制でき、研磨の安定性やスラリーの保持性に優れ、研磨速度が高くできるとともに、ドレッシング処理によるパッド表面の適度な粗化も阻害せずに両立できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、研磨中及びドレッシング後にも研磨の安定性やスラリーの保持性に優れ、研磨速度の低下を効果的に防止でき、且つ被研磨体の平坦化能力にも優れた研磨パッド及びその研磨パッドの製造方法を提供する。

【解決手段】 本研磨パッドの製造方法は、水溶性粒子（ β -サイクロデキストリン等）Aを架橋剤（ポリプロピレングリコール等）Bに分散させて分散液Cを得、該分散液Cとポリイソシアネート（4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等）D及び／又はイソシアネート末端ウレタンプレポリマー（架橋剤とポリイソシアネートを架橋剤の活性水素基／ポリイソシアネートのイソシアネート基の比が1／1.8～1／2.4で反応させたもの）Eとを混合し、混合液を反応させて得られるマトリックス中に水溶性粒子Aが分散された研磨パッドを得る。上記BとD及び／又はEの活性水素基／NCO基の比は1／0.9～1／1.4である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 0 8 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
氏 名 J S R 株式会社